

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

10/088048

**PRIORITY
DOCUMENT**SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

REC'D 21 SEP 2000

WIPO PCT

EP00/7981

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 199 44 800.0

Anmeldetag: 18. September 1999

Anmelder/Inhaber: TETRA WERKE Dr. rer. nat. Ulrich Baensch GmbH;
Melle/DE

Bezeichnung: Wasserbehandlungsmittel zur Verlängerung der
Wasserwechselintervalle in Hälterungssystemen

IPC: A 01 K, C 02 F

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 3. August 2000

Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident

Im Auftrag

Weihmayer

TETRA WERKE

Herrenteich 78

49324 Melle

Wasserbehandlungsmittel zur Verlängerung der
Wasserwechselintervalle in Hälterungssystemen

Die Erfindung betrifft chemisch und mikrobiologisch wirkende Zubereitungen zur Verlängerung der wasserwechselfreien Intervalle in biologischen Hälterungssystemen unter Verwendung ökologisch neutraler, chemisch und mikrobiologisch wirkender Wasserzusätze.

In biologischen Hälterungssystemen, z. B. Aquarien, Aquaterrarien und Gartenteichen, kommt es durch die tägliche Fütterung der darin gehälterten Fische und anderen Wassertiere zu kumulierenden Veränderungen wichtiger chemischer Wasserparameter und demzufolge zu einer ständigen Verschlechterung der Wasserqualität. Daraus leitet sich eine entsprechend reduzierte Lebensqualität der gehälterten Fische und anderen Wassertiere ab.

Besitzt das Ausgangswasser, z. B. Leitungswasser, eine ausreichende Qualität, so läßt sich durch häufige teilweise oder vollständige Wasserwechsel einer hälterungsbedingten Verschlechterung der Wasserqualität entgegenwirken. Die Prozedur des Wasserwechsels ist für den Aquarianer umständlich und unbequem, für die gehälterten Fische und anderen Wasserorganismen nicht ohne, z. T. erhebliche Gefährdung durch unerwünschte Eigenschaften des frischen Ausgangswassers, beispielsweise Chlor, Schwermetalle.

Eine Minimierung der Wasserwechselhäufigkeit und -menge wäre demnach erstrebenswert, wenn es - wie in der vorliegenden Erfindung beschrieben - gelingt, die Verschlechterung der Wasserqualität zurückzudrängen oder zu eliminieren.

5 Im einzelnen kommt es in biologischen Hälterungssystemen zu folgenden die Wasserqualität verschlechternden Veränderungen wichtiger Wasserparameter:

- * Anstieg des Phosphatgehaltes.
 - * Anstieg des Nitratgehaltes,
 - * Abnahme der Carbonathärte und des pH-Wertes bis hin zum Punkt, wo die Carbonathärte völlig aufgebraucht wird. Dann besteht die akute Gefahr des sogenannten Säuresturzes, d. h. die pH-Senkung geht weit in den sauren Bereich. Die Folge ist eine stark erhöhte
- 15 Fischmortalität.
- * Verbrauch wichtiger Spurenelemente, die für den pflanzlichen und bakteriellen Stoffwechsel essentiell sind.
 - * Verbrauch wichtiger wasserlöslicher Vitamine aus der B-Gruppe, die für das gesamte Ökosystem von Bedeutung sind.

Durch einen regelmäßigen Teilwasserwechsel lassen sich die ~~systemtypischen Veränderungen nicht eliminieren, sondern nur~~ verkleinern und die Verschlechterung der Wasserqualität nur verzögern. Andererseits birgt ein regelmäßiger

25 Teilwasserwechsel noch zusätzliche Risiken in sich, die sich zum einen vom erhöhten Stress für Fische und andere Wasserorganismen herleiten, zum anderen von dem eingesetzten Frischwasser verursacht werden. Bei der sehr verbreiteten

30 Verwendung von Leitungswasser besteht eine Gefährdung durch

Chlor, Schwermetalle und dem Fehlen organischer Kolloide, wodurch das Leitungswasser eine gewisse Schleimhaut-aggressivität erhält.

Es ist demnach erstrebenswert, ein Wasseraufbereitendes Mittel oder Verfahren zu entwickeln, welches die beschriebenen Veränderungen von Wasserqualitätsbestimmenden Parametern reduziert, minimiert oder eliminiert und damit eine signifikante Reduktion der Teilwasserwechsel-Frequenz bzw. eine deutliche Verlängerung der Wasserwechselfreien Intervalle ermöglicht.

Den oben aufgelisteten Teilproblemen kann teilweise durch bereits bekannte Maßnahmen begegnet werden.

- A) Der Anstieg der Phosphatkonzentration erfolgt hauptsächlich durch ständigen Eintrag mit dem Futter. Der Phosphatanstieg auf Werte über 10 - 20 mg/l ist nachteilig, da das unerwünschte Algenwachstum durch Phosphat gefördert wird.

Bekannt sind folgende Maßnahmen zur Phosphatreduktion:

- a) Bindung von Phosphat an Al^{3+} - und/oder Fe^{3+} -Oxide (Hydroxidgruppen enthaltende Granulate) die in das Filtersystem eingebracht werden. Nachteilig ist ihre begrenzte Kapazität. Nach ihrer Erschöpfung wird es erforderlich, die Granulate auszuwechseln, was häufig recht umständlich ist. Mißt der Aquarianer nicht regelmäßig den Phosphatgehalt, wird er die Erschöpfung des Materials nicht erkennen und die PO_4^{3-} -Konzentration im Hälterungswasser wird wieder ansteigen, d.h. der Behandlungserfolg dieser Methode ist häufig nur unzureichend.

- b) Der Zusatz gelöster anorganischer Al^{3+} - und/oder Fe^{3+} -Salze führt bei regelmäßiger Anwendung ebenfalls zur Senkung der PO_4^{3-} -Konzentration. Nachteile dieses Verfahrens sind:

- 5 - Hohe Fischtoxizität der gelösten anorganischen Al^{3+} - und Fe^{3+} -Salze,
- Anreicherung des Wassers mit Anionen, wie z. B. Chlorid und Sulfat,
- Reduktion der Carbonathärte, des HCO_3^- - und CO_3^{2-} -
10 Gehaltes und damit
- Verringerung der Pufferkapazität,
- Senkung des pH-Niveaus und Gefahr des Säuresturzes bei $\text{KH} = - 0 \text{ } ^\circ\text{dH}$,
- Trübung des Wassers und unschöne Ausflockung von
15 $\text{Al}(\text{OH})_3$ und $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

B) Ein weiteres Beispiel für die genannten unerwünschten Veränderungen ist der Anstieg der Nitratkonzentration durch ständigen Eintrag von Proteinen und anderen
~~Stickstoffquellen mit dem Futter. Alle aus dem Futter~~

- 20 herrührenden Stickstoffquellen, zum großen Teil Proteine, werden mikrobiell über Ammoniak und Nitrit zu Nitrat oxidiert. Der ständige Nitratanstieg stellt eine unnatürliche Belastung des Hälterungswassers dar, der für den Aquarianer unerwünscht ist. Häufig ist bereits der
25 Nitratgehalt des Ausgangswassers so hoch, z. B. bei 25 - 50 mg/l, sodaß die natürlichen NO_3^- -Konzentration von

wenigen mg/l durch Wasserwechsel nie erreichbar wird.

Zur Senkung des Nitratgehaltes sind folgende Maßnahmen bekannt:

5 a) Senkung des Nitratgehaltes durch Anionenaustauscher, meist in Chloridform. Nachteilig hierbei ist der Ersatz der Nitrationen durch die Beladungsanionen des Austauschers, meist Chlorid, und der Ersatz von Sulfat- und Hydrogencarbonationen. Neben der unerwünschten Absenkung der Carbonathärte wird die chemische Wasserzusammensetzung völlig verändert.

15 b) Denitrifikation in anaerobem Milieu bzw. in Anaerobreaktoren. Durch Einbringung von praktisch unlöslichem, biologisch abbaubarem organischem, stickstofffreiem Material in Granulatform in das Filtersystem werden durch starke O_2 -Zehrung anaerobe Bereiche geschaffen, in denen Nitrat als Sauerstoffquelle zu N_2 reduziert wird. Nachteilig ist:

- die unsichere Dosierung,

20 - die unsichere Prozesssteuerung und Prozessbeherrschbarkeit,

- die bei kleinen NO_3^- -Konzentrationen zu erwartende Sulfatreduktion zu hochgiftigem Schwefelwasserstoff.

25 c) Die nitrifikationsbedingte Absenkung der Carbonathärte bildet ein weiteres Beispiel für die genannten unerwünschten Wasserveränderungen. Die Oxidation des

ständig zugeführten organischen Stickstoffes läuft über die von nitrifizierenden Bakterien ermöglichte Oxidation von Ammoniak zu Nitrit. Bei diesem biologischen Prozeß entsteht pro Mol Ammoniak ein Mol H^+ -Ionen. Die freigesetzten H^+ -Ionen reagieren mit vorhandenen Basen, meist Hydrogencarbonat als Bildner der Carbonathärte, unter Protonierung und Reduktion der Carbonathärte.

Zur Kompensierung der Carbonathärte-Verluste (bzw. HCO_3^- -Verluste) aber auch zur Erhöhung der Carbonathärte sind folgende Maßnahmen bekannt:

- a) Zusatz von $NaHCO_3$ und/oder Na_2CO_3 als Pulver oder als Lösung. Das Verfahren funktioniert zuverlässig, ist aber mit dem folgenden Nachteilen behaftet:
 - Bei $NaHCO_3/Na_2CO_3$ -Gemischen kommt es zu raschen pH-Erhöhungen im Hälterungswasser, die zu erheblichem Stress der Organismen führen.
 - In Wässern mit erhöhten Ammoniumgehalten wird parallel zur pH-Erhöhung eine u. U. tödliche Menge an Ammoniak freigesetzt.
 - Die Wasserlöslichkeit von $NaHCO_3$ ist relativ niedrig, so daß hochkonzentrierte flüssige Produkte mit bequemer Anwendung nicht möglich sind.
- b) Zusatz von frisch zubereiteten Lösungen, die neben gelöstem Calciumhydrogencarbonat noch viel freies CO_2 enthalten. Das überschüssige CO_2 kann zu einer raschen CO_2 -Schädigung der Organismen führen. Neben der HCO_3^- -Konzentration wird hier auch die Ca^{2+} -

Konzentration erhöht, was nicht immer erwünscht ist.

Ferner können chemisch und biologisch verursachte Verluste an gelöstem Calciumhydrogencarbonat unerwünschte Wasserveränderungen herbeiführen. Durch CO_2 -Verbrauch und die damit verbundene pH-Erhöhung wird das Kalk/Kohlensäure-Gleichgewicht in Richtung Kalkabscheidung verschoben. Der nachteilige Verlust an gelöstem $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ führt zu einer entsprechenden Senkung der Calciumkonzentration und der HCO_3^- -Konzentration (Carbonathärtensenkung).

Zur Kompensierung der Verluste an $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ bzw. dessen Erhöhung sind folgende Maßnahmen bekannt:

- a) Zusatz von Lösungen, die neben $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ noch viel freies CO_2 enthalten. Diese Maßnahme ist mit den oben geschilderten Nachteilen behaftet. Ein weiterer Nachteil liegt in der Umständlichkeit des Verfahrens, da die $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Lösungen durch Auflösung von CaCO_3 oder $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in CO_2 -angereichertem Wasser mühsam hergestellt werden müssen. Durch Zusatz von $\text{Mg}(\text{OH})_2$ bzw. $\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2$ läßt sich auch eine Lösung herstellen, die zusätzlich $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ enthält.
- b) Zusatz von festem Gemischen, die äquivalente Mengen an NaHCO_3 und löslichen Ca, Mg-Salzen (meist Chloride) enthalten. Durch Auflösen dieser Gemische in Härterungswasser werden die Ionen $\text{Ca}^{2+} + 2\text{Cl}^- + 2\text{Na}^+ + 2\text{HCO}_3^-$ eingebracht. Neben dem erwünschten $[\text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^-]$ enthält jetzt das Wasser auch die äquivalente Menge an NaCl (oder auch Na_2SO_4), die unerwünscht ist. Der Nachteil dieses Verfahrens besteht in der Einbringung von Fremdsalzen, z. B. NaCl oder Na_2SO_4 .

Schließlich verändert auch ein Verbrauch von gelöstem Kohlendioxid die Wasserqualität.

- 5 Algen, Wasserpflanzen und autotrophe Mikroorganismen verbrauchen ständig gelöstes Kohlendioxid. Neben dem dadurch erhöhten pH-Wert entsteht eine CO_2 -Mangelsituation, die sich nachteilig auf chemische und biologische Vorgänge auswirkt.

Zum Ausgleich des CO_2 -Mangels sind folgende CO_2 -Zusatzmaßnahmen bekannt:

- 10 a) Zufuhr von CO_2 -Gas aus CO_2 -Druckflaschen. Problematisch bei dieser Methode sind:

- die schwer einstellbare und kontrollierbare Dosierung,
- der Preis,
- Sicherheitsrisiken, die mit dem Druckgas-System verbunden sind.

- b) CO_2 -Erzeugung durch anodische Oxidation einer Graphit-elektrode. Das System beinhaltet folgende Nachteile:

- schlechte Dosierbarkeit,

-
- CO_2 -Peaks durch sekundäre chemische Prozesse an der Kathode, verbunden mit starker Entkalkung,

- 20 - Entstehen von Knallgas,

- Bildung von Chlor in chloridreicheren Wässern.

c) Erzeugung von CO_2 in externen Gärungsreaktoren. Auch hier bestehen gravierende, systembedingte Nachteile, z. B.

5

- Starke Temperaturabhängigkeit des Fermentations-/Gärungsprozesses,

- schwer beherrschbarer Prozess,

- sehr schlechte Dosiermöglichkeit und Dosierkonstanz.

Die verschiedenen oben aufgezeigten Probleme erscheinen zunächst heterogen und nicht mit einem Prinzip lösbar.

10

Überraschenderweise wurde gefunden, daß die Verbesserung der Wasserqualität von biologischen Hälterungssystemen erreichbar ist durch Mittel, durch die dem Hälterungssystem einzeln oder in beliebiger Kombination die folgenden Komponenten zugesetzt werden:

a) zur Senkung der Phosphatkonzentration mindestens ein leicht- oder schwerlösliches Al^{3+} -, Fe^{3+} -, TiO^{2+} -, ZrO^{2+} - oder Ca^{2+} -Salz einer organischen Carbonsäure gegebenenfalls in Mischung mit einer organischen Carbonsäure;

20

b) zur Senkung der Nitratkonzentration bzw. Begrenzung des Nitratanstiegs mindestens eine wasserlösliche N-freie, biologisch abbaubare organische Verbindung;

- c) zur Erhöhung der Carbonathärte bzw. der HCO_3^- -Konzentration mindestens ein Alkali- oder Erdalkalimetallsalz einer organischen Carbonsäure;
- d) zur Erhöhung der Gesamthärte bzw. der Konzentration an Ca^{2+} - und Mg^{2+} -hydrogencarbonaten eine Mischung aus mindestens einem Ca^{2+} - und Mg^{2+} -Salz einer organischen Carbonsäure, und
- e) zur Erhöhung der CO_2 -Konzentration mindestens eine biologisch abbaubare Verbindung.

10 Produkte, die in Form von Wasserzusätzen die oben geschilderten Probleme insgesamt und ohne Nebenwirkungen über lange Zeit hinweg stabil mindern oder lösen, sind bislang nicht bekannt.

15 Der Erfindung lag nun die Aufgabe zugrunde, ein Wasseradditiv zu entwickeln, welches aus allgemeiner Betrachtungsweise

- * die beschriebenen Veränderungen von qualitätsbestimmenden Wasserparametern reduziert, minimiert oder eliminiert,
- * die teilwasserwechselfreien Intervalle von bislang 1 bis 4 Wochen erheblich, z. B. bis auf 6 Monate, verlängert, und

20 * das Aquarienhobby dadurch sicherer, einfacher und attraktiver gestaltet.

Im speziellen sollte das Wasseradditiv bei regelmäßiger Anwendung folgende chemischen Veränderungen reduzieren bzw. minimieren oder eliminieren:

- * Den Phosphatanstieg,
- * den Nitratanstieg,
- * den Carbonathärteverlust und die pH-Senkung,
- * den Säuresturz,
- 5 * den Verbrauch essentieller Spurenelemente,
- * den Verbrauch wasserlöslicher Vitamine aus der B-Gruppe.

Gegenstand der Erfindung ist somit eine Zusammensetzung zur Langzeit-Verbesserung der Wasserqualität biologischer Hälterungssysteme, gekennzeichnet durch einen Gehalt an

- 1.) mindestens einem leicht- oder schwerlöslichen Al^{3+} -, Fe^{3+} -, TiO^{2+} -, oder ZrO^{2+} -Salz einer organischen Carbonsäure, gegebenenfalls in Mischung mit einer organischen Carbonsäure;
 - 15 2.) mindestens einer wasserlöslichen N-freien, biologisch abbaubaren organischen Verbindung;
 - 3.) mindestens einem löslichen Alkali- oder Erdalkalimetallsalz einer organischen Carbonsäure, und
 - 20 4.) mindestens ein Mg^{2+} -salz einer organischen Carbonsäure, gegebenenfalls in Mischung mit mindestens einem Ca^{2+} -Salz einer organischen Carbonsäure sowie
-
- 5.) Spurenelementen und Vitaminen, insbesondere wasserlöslichen Vitaminen der B-Reihe.

Überraschenderweise war es möglich, die oben genannten Einzelkomponenten zu einer einzigen Wirkstoffkombination für
 25 eine umfassendere chemisch/mikrobiologische Wasseraufbereitung zu vereinigen.

Die resultierende Zusammensetzung kann zusätzlich zu den zur Beseitigung der eingangs geschilderten Teilprobleme erforderlichen Komponenten noch alle essentiellen Spurenelemente und wasserlöslichen Vitamine, insbesondere solche aus der B-Gruppe enthalten.

Die Anwendung nur eines einzigen Wasserbehandlungsmittels in Form eines Kombinationsproduktes ist für den Aquarianer erheblich bequemer, einfacher und sicherer als verschiedene Anwendungen einzelner Problemlöser.

Die neue Zusammensetzung (in Form eines Kombinationspräparats) zur kombinierten Problemlösung enthält die folgenden Einzelkomponenten:

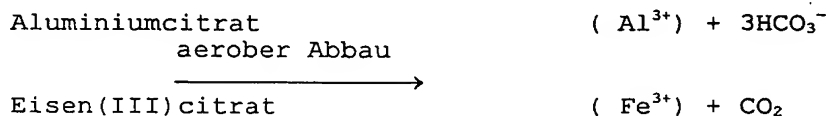
A) Komponenten zur Verhinderung des Phosphatanstiegs bzw. zur Reduktion der Phosphatkonzentration:

15 Diese Funktion wird von leicht- oder schwerlöslichen Al^{3+} -, Fe^{3+} -, Ti^{2+} - oder ZrO^{2+} -Salzen organischer Carbonsäuren, z. B. mit deren Acetaten, Formiaten, Tartraten und insbesondere Citraten erfüllt. Neben den stark phosphatbindenden Metallionen Al^{3+} , Fe^{3+} , TiO^{2+} oder ZrO^{2+} können auch Calciumsalze organische Carbonsäuren auf ähnliche Weise eingesetzt werden, allerdings mit erheblich kleinerem Phosphateliminierungsvermögen. Auch

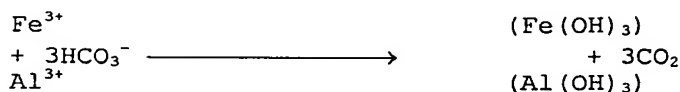
25 Gemische der Salze organischer Säuren mit den zugrundeliegenden organischen Säuren oder anderen organischen Säuren sind mit gleichem Erfolg einsetzbar, z.B.

Aluminiumcitrat plus Citronensäure,
Eisen(III)citrat plus Citronensäure,
Eisen(III)citrat plus Weinsäure.

Das Prinzip wird im folgenden für Al^{3+} - und Fe^{3+} -Salze dargestellt, gilt aber entsprechend auch für TiO^{2+} - und ZrO^{2+} -Salze. Werden dem Hälterungswasser Al^{3+} und/oder Fe^{3+} -Salze von Carbonsäuren zugesetzt, so wird zunächst keine Flockung und Trübung beobachtet. Erst beim aeroben biologischen Abbau im Filtersystem nach



Bei der sich direkt anschließenden Bildung von $\text{Al}(\text{OH})_3$ oder $\text{Fe}(\text{OH})_3$ gemäß



wird Phosphat angelagert und zusammen mit den Hydroxiden ausgefällt.

Die ausgefallenen Metallhydroxide mit coflokkuliertem Phosphat sammeln sich im Filterschlamm an und werden bei der regelmäßigen Filterreinigung eliminiert.

Durch regelmäßigen Zusatz der organischen Metallsalze, z. B. als wässrige Lösung, zu dem Hälterungswasser läßt sich der Phosphatanstieg völlig verhindern.

Im Gegensatz zur Phosphatfällung mit anorganischen Al^{3+} - oder Fe^{3+} -Salzen beinhaltet die erfindungsgemäße Phosphat-Fällung gravierende und überraschende Vorteile:

- Es entsteht keine Trübung und Flockenbildung im

Wasser,

- der Prozess läuft weitgehend im biologisch aktiven Filtersystem ab,
- die organischen Metallsalze verhalten sich

5

toxikologisch neutral,
ökologisch neutral,
carbonathärteneutral.

- Es werden keine sich anreichernden Fremdionen zugesetzt.

10

- Es wird durch aeroben Abbau der Carbonsäureanionen lediglich CO_2 erzeugt, welches den CO_2 -Gehalt positiv beeinflusst bzw. den CO_2 - Verbrauch z. T. ausgleicht.

Die sich einstellenden Phosphat-Konzentrationen sind für jedes Metall typisch:

Für Fe Citrat: ca. 0,0 - 0,2 mg/l,

für Al Citrat: ca. 0,0 - 0,5 mg/l,

für Ca Citrat: ca. 0,5 - 1,5 mg/l.

20

Vorzugsweise werden Aluminiumcitrat, und/oder Eisencitrat eingesetzt. Die Anwendungskonzentration im Hälterungswasser beträgt 0,5 - 50 mg/l, vorzugsweise 0,5 - 10 mg/l bei einer Dosierung von einmal bis dreimal pro Woche.

- B) Komponenten zur Verhinderung oder Begrenzung des Nitratanstiegs:

Werden dem Hälterungswasser regelmäßig N-freie, organische, abbaubare Substanzen zugesetzt, wird auch ohne das Vorhandensein von Anaerobreaktoren der Anstieg der Nitratkonzentration verlangsamt bzw. begrenzt und eine Nitratkonzentration erreicht, die sich auf einem mittleren Niveau einpendelt. Ohne Behandlung mit diesen erfindungsgemäßen Wasserzusätzen steigt der Nitratgehalt monoton und unbegrenzt immer weiter an. Da der Grund für den verhinderten oder gebremsten Nitratanstieg in einer partiellen Denitrifikation in anaeroben Mikrobereichen im Filter liegt, wird parallel zur Verlangsamung bzw. Limitierung des Nitratanstieges auch der nitrifikationsbedingte Verlust an Carbonathärte (HCO_3^- -Konzentration) gehemmt oder limitiert.

Als nitratreduzierende, wasserlösliche Verbindungen lassen sich im Prinzip alle biologisch abbaubaren organischen Verbindungen einsetzen, vorzugsweise aber aliphatische Verbindungen wie beispielsweise Alkohole, z. B. Glycerin, Sorbit oder Ethanol, Zucker, z. B. Pentosen, Hexosen oder Saccharose, oder Carbonsäuren, z.B. Essigsäure, Citronensäure, Milchsäure oder Weinsäure. Sehr bewährt haben sich auch Kombinationen zu je gleichen Mengenteilen von Citronensäure und Saccharose oder Essigsäure und Saccharose.

Vorzugsweise werden Essigsäure, Weinsäure, Citronensäure, Glycerin, Glucose, Saccharose eingesetzt, wobei sich eine Kombination von Citronensäure, Weinsäure und Saccharose besonders gut bewährt hat.

Die Anwendungskonzentrationen im Hälterungswasser betragen für Citronensäure 0,5 - 100 mg/l, vorzugsweise 1 - 20 mg/l; für Saccharose 0,5 - 50 mg/l, vorzugsweise 1 -

20 mg/l, und für Weinsäure 0,5 - 50 mg/l, vorzugsweise 1 - 20 mg/l, bei einer Dosierung von einmal bis dreimal pro Woche.

5

Parallel zur NO_3^- -Stabilisierung wird auch eine Stabilisierung der Carbonathärte bei Minimalwerten erreicht, unter die die Carbonathärte nicht weiter absinkt.

Die zugesetzten Verbindungen werden vollständig zu H_2O und CO_2 abgebaut. Das gebildete CO_2 wird von Pflanzen, Algen und nitrifizierenden Bakterien als C-Quelle genutzt.

Durch Einbringen einer Belüftung läßt sich die CO_2^- Konzentration nach Bedarf nach unten korrigieren.

15

C) Komponenten zum Ausgleich der Verluste an Carbonathärte bzw. Hydrogencarbonat:

20

Bei der vorliegenden erfindungsgemäßen Lösung bedient man sich des folgenden mikrobiologischen/chemischen Prinzips unter Verwendung von Na^+ -, Ca^{2+} -, Mg^{2+} - und Sr^{2+} -Salzen aliphatischer Carbonsäuren, wie z. B. Essigsäure, Milchsäure, Citronensäure, Weinsäure, Ameisensäure, Propionsäure Äpfelsäure und dgl..

Werden Carbonsäuren, z. B. Essigsäure, mikrobiologisch abgebaut, entsteht lediglich H_2O und CO_2 :

25



Setzt man dagegen Salze der Carbonsäuren dem mikrobiologischen Abbau aus, so wird neben CO_2 entsprechend der Anzahl der eingebrachten negativen Ladungen der Anionen auch Hydrogencarbonat gebildet.

5



Durch die Einbringung von Salzen von Carbonsäuren in das Hälterungswasser werden nach biologischem Abbau die Hydrogencarbonate gebildet.

10

Dies mag am Beispiel für Natriumhydrogencarbonat aus organischen Natriumsalzen, z. B. Na-Acetat, Na-Citrat, noch nicht sehr spektakulär wirken, da NaHCO_3 selbst leicht zugänglich ist. Aber selbst hier besteht bei flüssigen Zubereitungen der große Vorteil der meist - im Vergleich zu NaHCO_3 - sehr hohen Löslichkeit, beispielsweise Na-Acetat, die hohe Produktkonzentrationen und Reichweiten zuläßt.

15

Ein weiterer Vorteil der Verwendung organischer Na-Salze anstelle von NaHCO_3 oder Na_2CO_3 besteht in der pH-neutralen Anwendung:

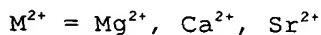
- Das Na-Salz organischer Carbonsäuren wirkt pH-neutral, läßt sich mit überschüssiger(n) Carbonsäure(n) sogar sauer im Produkt einstellen. Dies ist naturgemäß mit NaHCO_3 oder Na_2CO_3 nicht möglich.

25

- Beim biologischen Abbau entsteht (außer bei Formiaten) immer noch CO_2 , welches ebenfalls einer pH-Erhöhung entgegenwirkt.

Noch besser erkennbar werden die Vorteile der erfindungsgemäßen Problemlösung, wenn man die Einbringung der Hydrogencarbonate der Erdalkalien Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} betrachtet, die bekanntlich als Substanzen nicht zur Verfügung stehen. Durch Zusatz der löslichen Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} -Salze organischer Carbonsäuren lassen sich im Härterungswasser problemlos die gewünschten Konzentrationen der Hydrogencarbonate aufbauen.

Beispiel: (Acetate)



Die Dosierungen orientieren sich an der gewünschten Einstellung oder Erhöhung der Carbonathärte bzw. der HCO_3^- -Konzentration. 1 mMol/l Na-Salz organischer Carbonsäuren erhöht die Carbonathärte um 2,8 °dH, 1 mMol/l Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} -Salze organischer Carbonsäuren erhöht die Carbonathärte um 5,6 °dH.

Als Carbonsäuren bieten sich an:

a) Für Na^+ -Salze:

~~Praktisch alle aliphatischen Carbonsäuren, insbesondere~~
Essigsäure, Milchsäure, Citronensäure, Weinsäure und dergleichen.

b) Für Mg^{2+} -Salze:

Praktisch alle aliphatischen Carbonsäuren, insbesondere Essigsäure, Milchsäure, Citronensäure, Weinsäure und dergleichen.

c) Für Ca^{2+} -Salze:

Alle aliphatischen Carbonsäuren, die wasserlösliche Ca^{2+} -Salze bilden, insbesondere Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Milchsäure, Äpfelsäure und dergleichen.

5

d) Für Sr^{2+} -Salze:

Alle aliphatischen Carbonsäuren, die wasserlösliche Sr^{2+} -Salze bilden, insbesondere Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Milchsäure, Äpfelsäure und dergleichen.

Vorzugsweise werden Na^{+} - und Mg^{2+} -Salze von Citronensäure und Weinsäure eingesetzt. Auf Ca^{2+} -Salze kann aufgrund des normalerweise hohen Ca^{2+} -Gehaltes der Ausgangswässer verzichtet werden, eine Beimischung ist aber generell möglich, falls Säuren eingesetzt werden, die lösliche Ca-Salze bilden.

15

Die dem Hälterungswasser zweckmäßigerweise einmal bis dreimal pro Woche zugesetzte Carbonathärte beträgt 0,05 - 5 °dH, vorzugsweise 0,1 - 1,0 °dH. Dies wird erreicht durch die entsprechende Zugabe von 0,018 - 1,8 mMol/l Alkalimetall-Salzen, vorzugsweise 0,036 - 0,36 mMol/l, bzw. 0,009 - 0,9 mMol/l Erdalkalimetall-Salzen, vorzugsweise 0,018 - 0,18 mMol, oder entsprechende Mischungen von Alkalimetall- und Erdalkalimetall-Salzen.

D) Komponenten zur Erhöhung der Gesamthärte:

25

Mit der Zufuhr von Mg^{2+} -Salzen (und Ca^{2+} -Salzen) organischer Carbonsäuren zur Erhöhung der Carbonathärte wie unter C) beschrieben, ist automatisch auch eine Erhöhung der Gesamthärte verbunden. Die Vorteile sind:

- Sehr einfache und sichere, definierte Einstellung und Erhöhung der Gesamthärte,
- problemlose Herstellung und Anwendung von Produktzubereitungen, insbesondere flüssiger Lösungen,

5

- keine Einbringung unerwünschter Fremdionen,

- leichte Einstellung aller gewünschter Mg:Ca-Verhältnisse von $\infty:1$ bis $1:\infty$.

10

- Es werden nur kontrollierte Mengen an CO_2 erzeugt, die Pflanzen, Algen und autotrophen Mikroorganismen zur C-Versorgung dienen.

15

- Neben den hier beschriebenen, aus organischen Salzen gebildeten Mg^{2+} und Ca^{2+} -Hydrogencarbonaten lassen sich auch andere anorganische Mg^{2+} -, Ca^{2+} -Salze, wie z.B. Chloride oder Sulfate in Kombination zusetzen, so daß sich jede mögliche oder geforderte chemische Zusammensetzung der Gesamthärte realisieren läßt.

Vorzugsweise werden Mg^{2+} -Salze (nach Bedarf auch Ca^{2+} -Salze) von Citronensäure und Weinsäure eingesetzt.

20

Die dem Halterungswasser einmal bis dreimal pro Woche zugesetzte Gesamthärte, als Magnesiumhärte, beträgt 0,01 - 2 °dH, vorzugsweise 0,01 - 1 °dH, das entspricht 0,0018 - 0,36 mMol/l, vorzugsweise 0,018 - 0,18 mMol/l Magnesiumsalz.

E Komponenten zur Erhöhung der CO₂-Konzentration:

Bei der Definierung der voranstehenden Komponenten A) bis D) ist bereits beschrieben, daß beim biologischen Abbau organischer Verbindungen im Hälterungssystem CO₂ gebildet wird. Dies läßt sich zu einem internen, mikrobiologisch arbeitenden CO₂-Zufuhrsystem ausbauen. Eine ständige und ausreichende, aber noch nicht organismenschädigende Zufuhr von CO₂ zum Hälterungswasser erfüllt verschiedene wichtige Funktionen:

- Kohlenstoffdüngung der pflanzlichen Organismen,
- Kohlenstoffversorgung der autotrophen Mikroorganismen, insbesondere der Nitrifikanten,
- Verhinderung des durch CO₂-Verbrauch verursachten pH-Anstiegs,
- Einstellung eines definierten pH-Wertes durch Einstellung des HCO₃⁻/CO₂-Säure-Base-Gleichgewichts,
- Eingriff in das Kalk/CO₂-Gleichgewicht und Verhinderung der chemischen und biologischen Kalkausfällung.

Es hat sich gezeigt, daß CO₂-Konzentrationen zwischen 1 und 25 mg/l, vorzugsweise 5 - 15 mg/l im optimalen Bereich liegen. Potentielle CO₂-Schädigungen von Fischen und anderen Wasserorganismen treten hier noch nicht auf. Da CO₂ ständig im Hälterungssystem verbraucht wird und Verluste an die Atmosphäre auftreten, muß CO₂ in der richtigen Menge dem Hälterungswasser zudosiert werden.

Dies lässt sich sehr leicht durch eine ein bis dreimal pro Woche durchzuführende Zudosierung von biologisch abbaubaren organischen Verbindungen, z. B. von aliphatischen organischen Carbonsäuren, Alkoholen und Zuckern erreichen. Besonders bewährt haben sich folgende Verbindungen:

- a) Carbonsäuren: Ameisensäure, Oxalsäure, Essigsäure, Milchsäure, Citronensäure, Äpfelsäure, Weinsäure,
- b) Alkohole: Ethanol, Glycerin, Sorbit,
- c) Zucker: Pentosen, Hexosen, Saccharose.

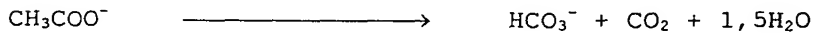
Dosiert man die Carbonsäuren allein, so wird in einer chemischen Reaktion aus dem Hydrogencarbonat-Vorrat sofort die äquivalente CO_2 -Menge freigesetzt:



15

Bei dem sich anschließenden biologischen Abbau des Carbonsäure-anions wird langsam (innerhalb weniger Stunden bis zu 24 Stunden) das verbrauchte Hydrogencarbonat wieder erzeugt und weiteres CO_2 gebildet:

20



Carbonsäuren erzeugen demnach CO_2 in einem Stufenprozess:

- a) In einer Sekundenreaktion durch Protonierung von HCO_3^- ,

- b) in einer wenige Stunden bis zu 24 Stunden dauernden Reaktion durch oxidativen biologischen Abbau.

Dem Hälterungssystem zugesetzte Alkohole und Zucker werden ausschließlich durch die relativ langsame mikrobiologische Reaktion zu H_2O und CO_2 abgebaut.

Durch Wahl von Kombinationen verschiedener C-Quellen mit unterschiedlicher Geschwindigkeit der CO_2 -Freisetzung läßt sich eine sehr gleichmäßige CO_2 -Einbringung erreichen, z. B. durch die Kombination aus Citronensäure und Saccharose oder Essigsäure und Saccharose.

Die maximale gebildete CO_2 -Konzentration im Hälterungswasser (nach vollständigem Abbau der organischen Zusätze) beträgt 1 - 100 mg/l, vorzugsweise 5 - 50 mg/l bei einer Dosierung von einmal bis dreimal pro Woche.

Durch biologischen Verbrauch durch pflanzliche Organismen und autotrophe Bakterien sowie durch eine ständige schwache Belüftung werden die erzeugten CO_2 -Konzentrationsmaxima rasch eingeebnet.

- F) Komponenten zur Erhöhung der Konzentration bzw. Kompensation der ständigen Verluste von essentiellen Spurenelementen:

In der nachfolgenden Tabelle 1 werden die allgemeinen und bevorzugten Konzentrationsbereiche der eingesetzten Spurenelemente aufgelistet.

Um eine Akkumulierung von nichtabbaubaren Komplexbildnern zu vermeiden, werden alle metallischen komplexbildenden

Spurenelemente dem Hälterungswasser in Form von Citraten, Tartraten und dgl. zugesetzt.

Tabelle 1

| Spurenelement | Konzentration im Hälterungswasser | | |
|---------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------|
| | Gesamtkonzentration | bevorzugter Konzentrationsbereich | komplexgebunden |
| Eisen | 1 - 100 µg/l | 2 - 20 µg/l | ja |
| Borsäure | 0,5 - 50 µg/l | 0,5 - 10 µg/l | nein |
| Bromid | 0,1 - 100 µg/l | 0,1 - 5 µg/l | nein |
| Iodid | 0,01 - 100 µg/l | 0,1 - 10 µg/l | nein |
| Lithium | 1 - 200 ng/l | 5 - 100 ng/l | nein |
| Zinn | 1 - 200 ng/l | 5 - 100 ng/l | ja |
| Mangan | 0,1 - 100 µg/l | 0,2 - 20 µg/l | ja |
| Zink | 0,1 - 100 µg/l | 0,1 - 10 µg/l | ja |
| Nickel | 0,01 - 20 µg/l | 0,05 - 5 µg/l | ja |
| Kupfer | 0,01 - 20 µg/l | 0,05 - 5 µg/l | ja |
| Vanadin | 1 - 500 ng/l | 5 - 100 ng/l | ja |
| Molybdän | 1 - 500 ng/l | 5 - 100 ng/l | nein |
| Cobalt | 0,1 - 50 ng/l | 0,5 - 20 ng/l | ja |

5

Die Spurenelemente werden mit dem erfindungsgemäßen Kombinationsmittel einmal bis dreimal pro Woche dem Hälterungswasser zudosiert.

- G) Komponenten zur Erhöhung der Konzentration bzw. Kompensation des ständigen Verbrauches der wasserlöslichen Vitamine aus der B-Gruppe:

10

In der nachfolgenden Tabelle 2 werden die in das Hälterungswasser eingebrachten allgemeinen und bevorzugten Konzentrationsbereiche der wasserlöslichen Vitamine aus der B-Gruppe aufgelistet:

5

Tabelle 2

| Vitamin | Konzentration im Hälterungswasser | |
|------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| | Gesamtkonzentration | bevorzugter Konzentrationsbereich |
| B1 | 0,1 - 100 µg/l | 0,1 - 50 µg/l |
| B2 | 0,05 - 50 µg/l | 0,05 - 10 µg/l |
| B6 | 0,01 - 30 µg/l | 0,05 - 10 µg/l |
| B12 | 0,05 - 50 ng/l | 0,05 - 10 ng/l |
| Nicotinsäureamid | 0,1 - 50 µg/l | 0,1 - 20 µg/l |
| Panthenol | 0,1 - 100 µg/l | 0,1 - 10 µg/l |
| Biotin | 0,01 - 10 µg/l | 0,01 - 1 µg/l |

Die Vitamine werden mit der Wirkstoffkombination einmal bis dreimal pro Woche dosiert.

Das folgende Ausführungsbeispiel soll die Erfindung näher veranschaulichen.

10

Ausführungsbeispiel

Vollständig eingerichteten, bepflanzten, gefilterten und schwach belüfteten Warmwasseraquarien (70 l Inhalt, besetzt mit 10 - 20 mittelgroßen tropischen Fischen) wurden einmal wöchentlich die oben beschriebenen Komponenten zur Verlängerung der Wasserwechselintervalle in Form eines Kombinationsmittels zugesetzt.

15

Bei einer Dosierung von 1 ml Lösung der Zusammensetzung pro 4 Liter Aquarienwasser wurden die in der folgenden Tabelle 3 aufgeführten Wirkstoffkonzentrationen erreicht:

5

Tabelle 3

| Komponente | Konzentration im Hälterungswasser | zugeführte Härte |
|--|--------------------------------------|------------------|
| Citronensäure | 11,0 mg/l | |
| Weinsäure | 3,5 mg/l | |
| Saccharose | 5,0 mg/l | |
| Eisencitrat | 2,5 mg/l | |
| NaHCO ₃ | - | 0,3 °dH |
| Mg(HCO ₃) ₂ Gesamthärte | - | 0,1 °dH |
| Carbonathärte | - | 0,4 °dH |
| Fe ³⁺ | 13,0 µg/l | |
| H ₃ BO ₃ | 6,0 µg/l | |
| Br ⁻ | 1,0 µg/l | |
| I ⁻ | 1,0 µg/l | |
| Li ⁺ | 50,0 ng/l | |
| Sn ²⁺ | 50,0 ng/l | |
| Mn ²⁺ | 3,0 µg/l | |
| Zn ²⁺ | 1,5 µg/l | |
| Ni ²⁺ | 0,3 µg/l | |
| Cu ²⁺ | 0,3 µg/l | |
| V | 50,0 ng/l | |
| Mo | 50,0 ng/l | |
| Co | 8,0 ng/l | |
| B1 | 10,0 µg/l | |
| B2 | 0,6 µg/l | |
| B6 | 0,3 µg/l | |

| | | |
|------------------|----------|--|
| B12 | 0,7 ng/l | |
| Nicotinsäureamid | 3,0 µg/l | |
| Panthenol | 1,3 µg/l | |
| Biotin | 0,1 µg/l | |

Die Aquarien wurden über 6 Monate ohne Wasserwechsel gehältert. Verdunstetes Wasser wurde durch demineralisiertes Wasser ergänzt, um bezüglich KH(Carbonathärte)-Verlusten, pH-
5 Abfall eine worst-case-Situation zu schaffen.

Während des gesamten Versuchszeitraumes wurden folgende Parameter der Hälterungswässer überwacht:

1. Phosphatkonzentration:

Im gesamten Versuchszeitraum blieb die Phosphatkonzentration
10 unter 0,1 - 0.2 mg/l.

2. Nitratkonzentration:

Selbst mit der sehr geringen wöchentlichen Zufuhr an nitratsenkender Komponente (Citronensäure, Saccharose, Weinsäure) stieg der NO₃-Gehalt bis auf ca. 100 - 140 mg/l an und blieb dann konstant. Durch Verdoppeln der nitratsenkenden Komponente wäre das Nitratmaximum bei 50 - 70 mg/l gehalten worden und bei einer Dosierung dieser Menge alle 2 Tage wäre der NO₃-Gehalt nicht nennenswert über die

Ausgangskonzentration von ca. 15 - 20 mg/l angestiegen.

20 3. Carbonathärte-Erhalt, pH-Werte:

Die wöchentlich eingebrachte Menge an Carbonathärte (zusammen 0,4 °dH) war zur Kompensierung der KH-Verluste ausreichend.

Der Säuresturz konnte damit zuverlässig verhindert werden, die pH-Werte wurden im Bereich pH 7,3 - 8,0 stabilisiert.

4. Einbringung von CO₂:

Die wöchentliche Zudosierung der abbaubaren organischen Verbindungen (Citronensäure, Weinsäure, Saccharose, Eisencitrat, Natriumcitrat, Magnesiumcitrat) sorgte für die Freisetzung von ausreichend CO₂, um den wöchentlichen CO₂-Bedarf des Aquariums in ausreichendem Maße zu decken.

Die CO₂-Konzentration blieb dabei zwischen 2,5 und 20 mg/l CO₂.

5. Ergänzung der Spurenelemente:

Die wöchentliche Zudosierung der in Tabelle 1 aufgeführten Spurenelemente (Fe bis Co) glich stetig die Verluste durch Spurenelementverbrauch oder Eliminierung aus, erkennbar an sehr gutem Pflanzenwuchs und vitalen gesunden Fischen. Die Fischverluste waren Null.

6. Ergänzung der wasserlöslichen Vitamine:

Die in Tabelle 2 aufgeführten B-Vitamine (B1 bis Biotin) wurden wöchentlich in den aufgeführten Anwendungskonzentrationen dem Aquariumwasser zugesetzt.

7. Allgemeine biologische Beurteilung der Testaquarien nach 7 Monaten ohne Wasserwechsel:

Die einmal wöchentlich mit der erfindungsgemäßen Zusammensetzung behandelten Aquarien zeigten im Vergleich zu den nicht behandelten Kontrollaquarien

* eine niedrigere Fischmortalität (im gesamten Zeitraum war kein Fisch gestorben),

- * ein deutlich verbessertes Wachstum und Aussehen der Wasserpflanzen,
- * weniger Algenwachstum.

Der Status der Aquarien war so günstig, daß auch eine noch
 5 weiter ausgedehnte Verlängerung der wasserwechselfreien
 Periode möglich erscheint, beispielsweise 9 bis 12 Monate.

Zusammensetzung, Zubereitung, Darreichungsform des
 erfindungsgemäßen Kombinationsproduktes bzw. -präparats:

Die exakte Zusammensetzung des Kombinationsproduktes bzw. -
 10 präparats leitet sich ab von

- * der in das Hälterungswasser einzubringenden
 Wirkstoffkonzentrationen (z. B. die in Tabelle 3
 aufgeführten Konzentrationen für die wöchentliche
 Dosierung und der daraus sich ableitenden Rohstoffe
 15 bzw. Wirkstoff-vorstufen);
- * der aufzubereitenden bzw. zu stabilisierenden Wassermenge
 (z. B. 1 Packung für 100 - 1000 l Aquarienwasser);
- * der Dosierungsfrequenz, z. B.

 - täglich)
 20 - alle 2 Tage)
 - 2 x pro Woche) wird bevorzugt

Die erfindungsgemäßen Kombinationsmittel können in Form
 von Konzentraten, wäßrige Lösungen oder festen
 Zubereitungen, wie z. B. Pulver, Granulate, Extrudate,
 25 Tabletten, Perlen oder in Kapseln bereitgestellt werden.

Neben den reinen Wirkstoffen bzw. Wirkstoffvorstufen können die Zubereitungen weitere, dem Stand der Technik entsprechende Komponenten enthalten, beispielsweise Konservierungsmittel, Verdicker, 1 x pro Woche)

5

- 1 x pro 2 Wochen Suspensionsstabilisatoren für flüssige Zubereitungen, Farbstoffe, technologische Hilfsmittel zur Granulierung, Tablettierung oder Extrudierung, Fließverbesserer bei Pulvern.
-

Patentansprüche

1.) Wasserbehandlungsmittel zur Langzeit-Verbesserung der Wasserqualität biologischer Hälterungssysteme, gekennzeichnet durch einen Gehalt an

- 5 a) mindestens einem leicht- oder schwerlöslichen Al^{3+} -, Fe^{3+} -, TiO^{2+} -, oder ZrO^{2+} -Salz einer organischen Carbonsäure gegebenenfalls in Mischung mit einer organischen Carbonsäure;
- 10 b) mindestens einer wasserlöslichen N-freien, biologisch abbaubaren organischen Verbindung;
- c) mindestens einem löslichen Alkali- oder Erdalkalimetallsalz einer organischen Carbonsäure, und
- 15 d) mindestens ein Mg^{2+} -salz einer organischen Carbonsäure gegebenenfalls in Mischung mit mindestens einem Ca^{2+} -Salz einer organischen Carbonsäure sowie
- e) Spurenelementen und Vitaminen, insbesondere wasserlöslichen Vitaminen der B-Reihe.

2.) Mittel nach Anspruch 1, enthaltend

- 20 a) ein Al^{3+} -, Fe^{3+} -, TiO^{2+} - und/oder ZrO^{2+} -acetat, -formiat, -tartrat und/oder insbesondere -citrat;
- b) mindestens eine Carbonsäure, einen Alkohol und/oder einen Zucker;

- c) ein Alkali- bzw. Erdalkalimetallsalz der Citronen-, Essig-, Milch-, Wein-, Ameisen-, oder Äpfelsäure und
- d) ein Ca^{2+} oder Mg^{2+} - Salz oder ein Gemisch aus Ca^{2+} - und Mg^{2+} -salzen organischer Carbonsäuren, sowie
- 5 e) Spurenelemente und Vitamine, insbesondere wasserlösliche Vitamine der B-Reihe.
- 3.) Mittel nach Anspruch 1 oder 2, enthaltend als Komponente
a) Aluminiumcitrat und/oder Eisencitrat.
- 4.) Mittel nach Anspruch 1 oder 2, enthaltend als Komponente
10 b) Essig-, Citronen-, Wein- oder Milchsäure, Glycerin, Sorbit oder Ethanol oder eine Pentose, eine Hexose oder Saccharose.
- 5.) Mittel nach Anspruch 4, enthaltend als Komponente b.) eine Kombination aus Citronensäure, Weinsäure und Saccharose.
- 15 6.) Mittel nach Anspruch 1 oder 2, enthaltend als Komponente d) ein Natrium- und/oder Magnesiumsalz der Citronen- und/oder Weinsäure.
- 7.) Mittel nach Anspruch 1 oder 2, enthaltend als Komponente
~~e) Magnesiumcitrat und/oder tartrat gegebenenfalls in~~
20 Mischung mit Calciumcitrat und/oder -tartrat.
- 8.) Mittel nach Anspruch 1 oder 2, enthaltend als Spurenelemente Eisen, Borsäure, Bromid, Iodid, Lithium, Zinn, Mangan, Zink, Nickel, Kupfer, Vanadin, Molybdän und/oder Cobalt.

9.) Mittel nach Anspruch 1 oder 2, enthaltend als Vitamine Vitamin B1, B2, B6, B12, Nicotinsäureamid, Panthenol und/oder Biotin.

10.) Mittel gemäß der Ansprüche 1 bis 9, enthaltend pro Dosiseinheit für 1 l Hälterungswasser die Komponenten in folgenden Mengen:

a) 0,5 - 50 mg, bevorzugt 0,5 - 10 mg;

b) ein oder mehrere organische Verbindungen, bevorzugt Citronensäure, Saccharose und/oder Weinsäure, jeweils 0,5 - 100 mg, bevorzugt 0,5 - 50 mg, besonders bevorzugt 1 - 20 mg;

c) 0,018 - 1,8 mMol Alkalimetallsalz, bevorzugt 0,036 - 0,36 mMol, oder 0,009 - 0,9 mMol Erdalkalimetallsalz, bevorzugt 0,018 - 0,18 mMol, oder entsprechende Mischungen von Erdalkali- und Alkalimetallsalzen;

d) 0,0018 - 0,36 mMol Magnesiumsalz, bevorzugt 0,018 - 0,18 mMol;

e) 1 - 100 µg Eisen, bevorzugt 2 - 20 µg;
0,5 - 50 µg Borsäure, bevorzugt 0,5 - 10 µg;

0,1 - 100 µg Bromid, bevorzugt 0,1 - 5 µg;

0,01 - 100 µg Iodid, bevorzugt 0,1 - 10 µg;

1 - 200 ng Lithium, bevorzugt 5 - 100 ng;

1 - 200 ng Zinn, bevorzugt 5 - 100 ng;

0,1 - 100 µg Mangan, bevorzugt 0,2 - 20 µg;

0,1 - 100 µg Zink, bevorzugt 0,1 - 10 µg;

0,01 - 20 µg Nickel, bevorzugt 0,05 - 5 µg;

0,01 - 20 µg Kupfer, bevorzugt 0,05 - 5 µg;

1 - 500 ng Vanadin, bevorzugt 5 - 100 ng;

1 - 500 ng Molybdän, bevorzugt 5 - 100 ng;

0,1 - 50 ng Cobalt, bevorzugt 0,5 - 20 ng;

5

0,1 - 100 µg Vitamin B1, bevorzugt 0,1 - 50 µg;

0,05 - 50 µg Vitamin B2, bevorzugt 0,05 - 10 µg;

0,01 - 30 µg Vitamin B6, bevorzugt 0,05 - 10 µg;

0,05 - 50 ng Vitamin B12, bevorzugt 0,1 - 10 ng;

0,1 - 50 µg Nicotinsäureamid, bevorzugt 0,1 - 20 µg;

0,1 - 100 µg Panthenol, bevorzugt 0,1 - 10 µg; und

0,01 - 10 µg Biotin, bevorzugt 0,01 - 1 µg;

Zusammenfassung

Beschrieben wird eine Zusammensetzung zur Langzeit-Verbesserung der Wasserqualität biologischer Hälterungssysteme, gekennzeichnet durch einen Gehalt an

- 5 1.) mindestens einem leicht- oder schwerlöslichen Al^{3+} -, Fe^{3+} -,
 , TiO^{2+} -, oder ZrO^{2+} -Salz einer organischen Carbonsäure
 gegebenenfalls in Mischung mit einer organischen
 Carbonsäure;
- 10 2.) mindestens einer wasserlöslichen N-freien, biologisch
 abbaubaren organischen Verbindung;
- 3.) mindestens einem löslichen Alkali- oder
 Erdalkalimetallsalz einer organischen Carbonsäure, und
- 15 4.) mindestens ein Mg^{2+} -salz einer organischen Carbonsäure
 gegebenenfalls in Mischung mit mindestens einem Ca^{2+} -Salz
 einer organischen Carbonsäure sowie
- 5.) Spurenelementen und Vitaminen, insbesondere
 wasserlöslichen Vitaminen der B-Reihe.

Mit Hilfe der beschriebenen Zusammensetzung lassen sich
~~Veränderungen von wasserqualitätsbestimmenden Parametern~~

- 20 reduzieren, minimieren oder eliminieren und damit eine
 signifikante Reduktion der Teilwasserwechsel-Frequenz bzw.
 eine deutliche Verlängerung der wasserwechselfreien
 Intervalle erreichen.